

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/13964 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 31/18,  
C07F 15/04, 9/48, 9/145, 9/46, 9/6574, C07C 253/10

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67065 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08522

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juli 2001 (24.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 38 037.9 2. August 2000 (02.08.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67065 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BARTSCH, Michael [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Str. 38, 67433 Neustadt (DE). KUNSMANN-KEITEL, Dagmar, Pascale [DE/DE]; Neuhofener Str. 1, 67117 Limburgerhof (DE). BAUMANN, Robert [DE/DE]; U 4, 18, 68161 Mannheim (DE). HADERLEIN, Gerd [DE/DE]; Saalbaustr. 27, 64283 Darmstadt (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestr. 34b, 67117 Limburgerhof (DE).

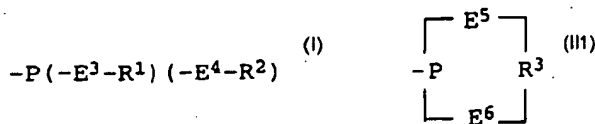
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUITABLE CATALYST FOR PRODUCING NITRILES AND METHOD FOR PRODUCING NITRILES

(54) Bezeichnung: ZUR HERSTELLUNG VON NITRILEN GEEIGNETER KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NITRILEN



(57) Abstract: The invention relates to a catalyst containing a nickel complex (0) with ligands of formula (I)  $Y^1-E^1-X-E^2-Y^2$  wherein X represents arylene or heteroarylene,  $E^1$ ,  $E^2$  independently represent O or  $NZ^5$ .  $Y^1$ ,  $Y^2$  can be the same or different and independently represent a radical of formula (II.1) or (II.2),  $-P(-E^3-R^1)(-E^4-R^2)$  wherein  $E^3$ ,  $E^4$ ,  $E^5$ ,  $E^6$  can be

the same or different and independently represent a chemical bond or independently represent O or  $NZ^{11}$ .  $R^1$ ,  $R^2$  can be the same or different and independently represent a cycloalkyl, aryl, heterocycloalkyl or heteroaryl group.  $R^3$  together with part of the system  $-E^5-P-E^6$ , to which it is bonded, represents a 5-, 6-, 7- or 8-membered heterocycle.

(57) Zusammenfassung: Katalysator, enthaltend einen Nickel (0) komplex mit einem Liganden der Formel (I):  $Y^1-E^1-X-E^2-Y^2$ , worin X für Arylen oder Heteroarylen steht,  $E^1$ ,  $E^2$  unabhängig voneinander für O oder  $NZ^5$  steht,  $Y^1$ ,  $Y^2$  gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander für einen Rest der Formeln (II.1):  $-P(-E^3-R^1)(-E^4-R^2)$  oder (II.2) stehen, worin  $E^3$ ,  $E^4$ ,  $E^5$ ,  $E^6$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine chemische Bindung sein können oder unabhängig voneinander für O oder  $NZ^{11}$  steht,  $R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppe,  $R^3$  zusammen mit dem Teil des Systems  $-E^5-P-E^6$ , an den es gebunden ist, für einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen Heterocyclus steht.

WO 02/13964 A2

ZUR HERSTELLUNG VON NITRILEN GEEIGNETER KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NITRILEN

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, enthaltend einen Nickel(0)komplex mit einem Liganden der Formel (I)

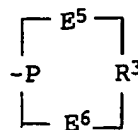
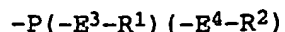


worin

X für Arylen oder Heteroarylen steht, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe einen, zwei, drei oder mehr Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder  $NZ^1Z^2$  tragen können, wobei  $Z^1$  und  $Z^2$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe ein- oder zweifach mit Cycloalkyl, Aryl, Heterocycloalkyl und/oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder  $NZ^3Z^4$  tragen können, wobei  $Z^3$  und  $Z^4$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

$E^1$ ,  $E^2$  unabhängig voneinander für O oder  $NZ^5$  steht, wobei  $Z^5$  für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder  $SiZ^6Z^7Z^8$  steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder  $NZ^9Z^{10}$  tragen können, wobei  $Z^9$  und  $Z^{10}$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei  $Z^6$ ,  $Z^7$  und  $Z^8$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen

$Y^1$ ,  $Y^2$  gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander für einen Rest der Formeln (II.1) oder (II.2) stehen



5

II.1

II.2

worin

10

$E^3$ ,  $E^4$ ,  $E^5$ ,  $E^6$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine chemische Bindung sein können oder unabhängig voneinander für O oder  $NZ^{11}$  steht, wobei  $Z^{11}$  für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder  $SiZ^{12}Z^{13}Z^{14}$  steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder  $NZ^{15}Z^{16}$  tragen können, wobei  $Z^{15}$  und  $Z^{16}$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei  $Z^{12}$ ,  $Z^{13}$  und  $Z^{14}$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

$R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppe ist, wobei die Gruppe je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können,

$R^3$  zusammen mit dem Teil des Systems  $-E^5-P-E^6-$ , an den es gebunden ist, für einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Gruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können,

oder Salze oder Mischungen davon,

Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren, Verfahren zur Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs zu monoolefinischen  $C_5$ -Mononitrilen und/oder Adipodinitril sowie die Verwendung solcher Katalysatoren zur Hydrocyanierung und/oder Stellungen- und Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen.

Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden besteht weltweit ein großer Bedarf an alpha,omega-Alkylendiaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen. Alpha,omega-Alkylendiamine, wie z.B. das Hexamethylendiamin, werden fast ausschließlich 5 durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle großtechnischen Wege zur Herstellung von Hexamethylendiamin sind daher im wesentlichen Varianten der Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.

10

In K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH Weinheim, S. 266 ff. sind vier prinzipiell unterschiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben:

15

1. die dehydratisierende Aminierung der Adipinsäure mit Ammoniak in der Flüssig- oder Gasphase über intermediär gebildetes Diamid;

20 2. die indirekte Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens über die Zwischenstufe der 1,4-Dichlorbutene;

3. die Hydrodimerisierung von Acrylnitril in einem elektrochemischen Prozess; und

25

4. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff.

Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man in einer ersten 30 Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, das in einer zweiten Stufe zu vorwiegend 3- und 4-Pentennitril isomerisiert wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das Adipinsäuredinitril gebildet. Die Umsetzung erfolgt dabei in der 35 Flüssigphase in einem Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur im Bereich von 30 - 150 °C und drucklos. Dabei werden als Katalysatoren Nickelkomplexe mit Phosphorhaltigen Liganden und gegebenenfalls Metallsalz-Promotoren verwendet.

40 In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit-, Phosphinit- und Phosphonit-Komplexen des 45 Nickels und Palladiums verwendet. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-

Säure als Promotor verwendet. Allgemein läßt sich die Reaktion in die drei Schritte gliedern: 1. Synthese von Mononitrilen durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien; 2. Isomerisierung; 3. Synthese von Dinitrilen. Bei der Bildung des Monoadditionsproduktes erhält man ein Isomerengemisch, welches u.a. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butenitril umfasst.

Aus EP-A-518 241 ist die Verwendung von Bisphosphonit-Komplexen des Rhodiums, wobei die Liganden eine Resorcin-, Brenzcatechin- oder Hydrochinon-artige Verbrückung zwischen den beiden Phosphoratomen aufweisen, zur Hydroformylierung bekannt. Dieses Dokument enthält keinerlei Hinweis auf die Verwendung solcher Liganden für die Hydrocyanierung und/oder Isomerisierung von Nitrilen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Katalysatoren auf Basis von nullwertigem Nickel zur Verfügung zu stellen, die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen sowie bei der Erst- und Zweitaddition von Cyanwasserstoff zur Herstellung von Adipodinitril eine gute Selektivität und eine gute katalytische Aktivität aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Katalysatoren, Verfahren in Gegenwart solcher Katalysatoren und die Verwendung solcher Katalysatoren gefunden.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, bevorzugter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

40

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf, oder eine Cyclo-

alkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist anelliert.

Unter Anellierung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der  
5 Aufbau einer chemischen Gruppe verstanden, bei dem eine, zwei oder drei chemische Bindungen und die mit diesen Bindungen verknüpften Atome oder Gruppen gleichzeitig Bestandteil von mehreren, wie zwei oder drei, an sich eigenständigen chemischen Systemen darstellen.

10

Bei der Heterocycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, in denen 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome unabhängig voneinander durch Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel

15 fel ersetzt sein können.

Wenn die Heterocycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf, oder eine  
20 Cycloalkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist anelliert.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.  
25

Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf, oder eine Cycloalkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist anelliert.  
30

Heteroaryl steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinoliny, Acridiny, Pyridaziny, Pyrimidiny oder Pyraziny.

35 Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf, oder eine Cycloalkylgruppe, Heterocycloalkylgruppe, Arylgruppe oder Heteroarylgruppe ist anelliert.

40 Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkoxy- und Aryloxyreste.

Die Reste NZ<sup>1</sup>Z<sup>2</sup>, NZ<sup>3</sup>Z<sup>4</sup>, NZ<sup>9</sup>Z<sup>10</sup>, NZ<sup>15</sup>Z<sup>16</sup> stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.  
45

## 6

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Katalysatoren, 5 die mindestens einen Liganden der Formel (I) umfassen, wobei X o-, m-, oder p-Phenylen, vorzugsweise o-Phenylen, ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Katalysatoren, die mindestens einen Liganden der Formel (I) umfassen, 10 wobei X o-, m-, oder p-Phenylen, vorzugsweise o-Phenylen, ist und die Phenylengruppe eine, zwei oder drei Alkylgruppen trägt.

Die Gruppen  $Y^1$  und  $Y^2$  können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

15

Die Gruppen  $E^1$  und  $E^2$  haben die eingangs definierte Bedeutung und können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein. In einer bevorzugten Ausführungsform stehen die Gruppen  $E^1$  und  $E^2$  für O.

20 Die Gruppen  $E^1$ ,  $E^2$ ,  $E^3$  und  $E^4$  haben die eingangs definierte Bedeutung. In einer bevorzugten Ausführungsform stehen die Gruppen  $E^1$ ,  $E^2$ ,  $E^3$  und  $E^4$  unabhängig voneinander für eine chemische Bindung oder für O.

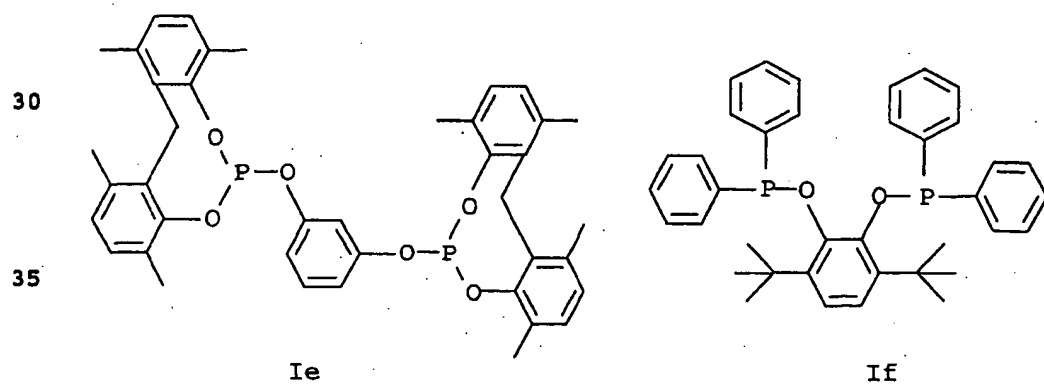
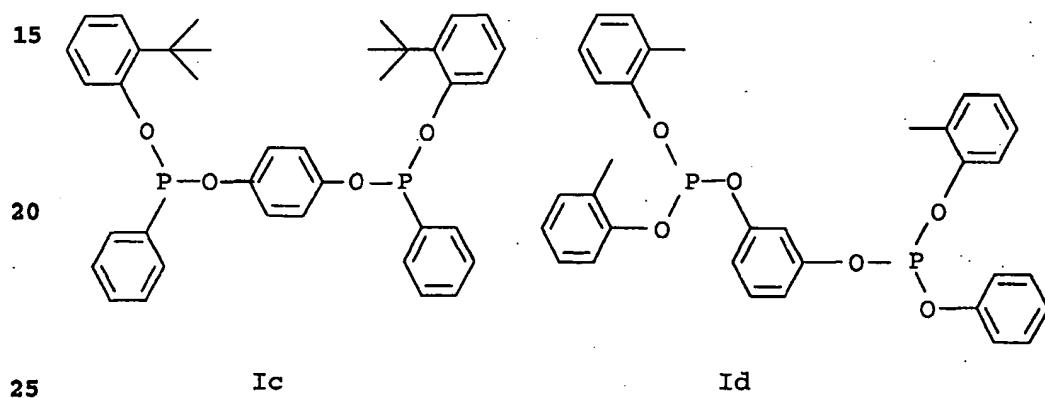
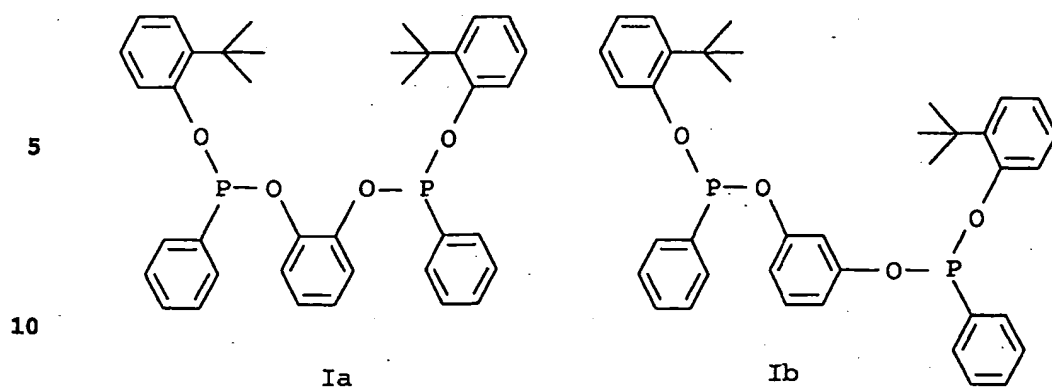
25 Die Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  haben die eingangs definierte Bedeutung. In einer bevorzugten Ausführungsform stehen die Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  für Aryl, wie oben definiert, wobei die Arylgruppe eine oder zwei Alkylgruppen, wie oben definiert, tragen kann.

30 Die Gruppe  $R^3$  hat die eingangs definierte Bedeutung. In einer bevorzugten Ausführungsform steht die Gruppe  $R^3$  zusammen mit dem Teil des Systems  $-E^5-P-E^6-$ , an den es gebunden ist, für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der zusätzlich einfach mit Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere Aryl, anelliert sein 35 kann, wobei die anellierte Gruppe einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl, vorzugsweise Alkyl, tragen kann.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform sind die Liganden der Formel (I) ausgewählt unter Liganden der Formel (Ia) bis (Ik) 40

45

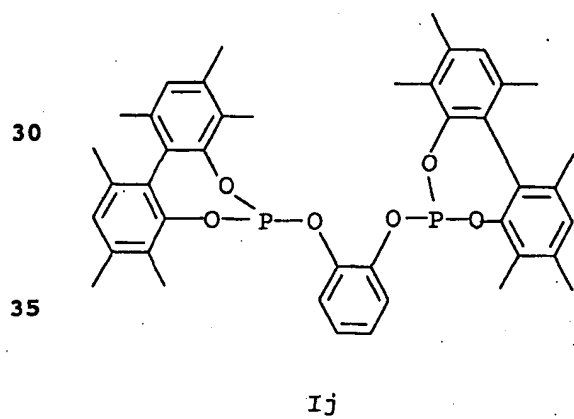
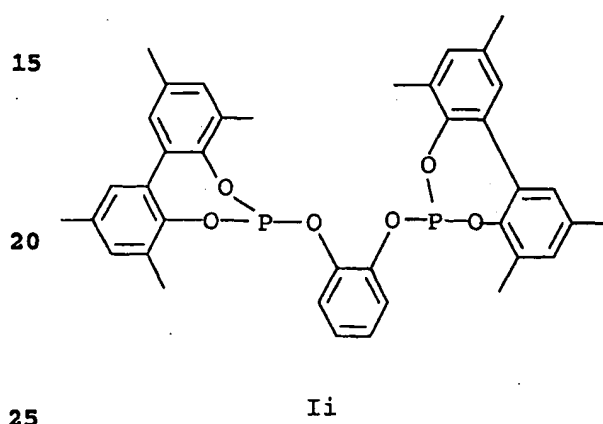
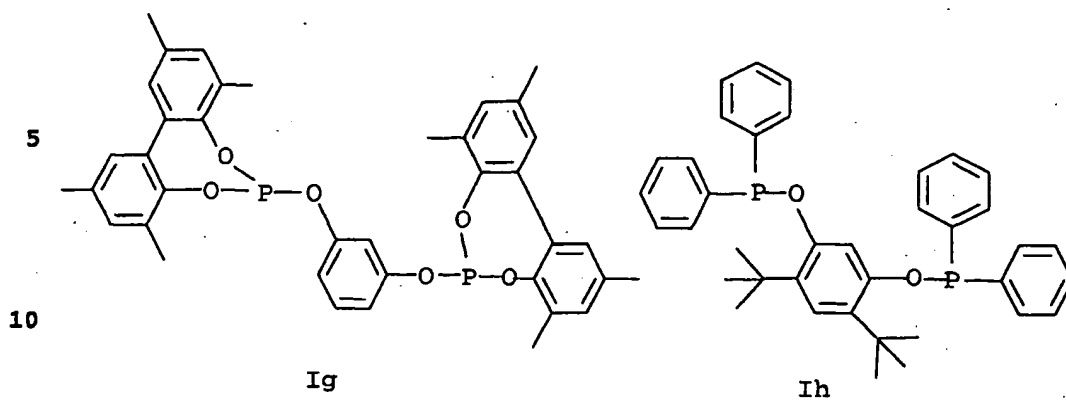
7

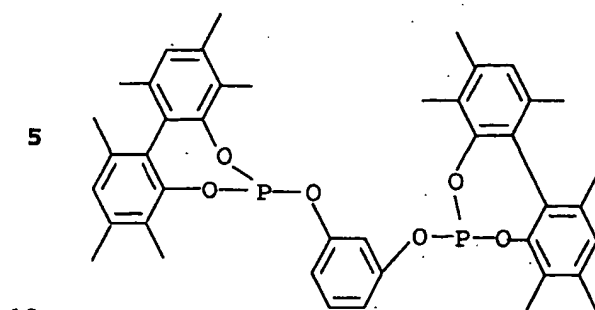


40

45







Ik

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere der  
 15 Liganden der Formel I aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor be-  
 schriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können sie noch we-  
 nigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halo-  
 geniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkyl-  
 sulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitri-  
 20 len, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten,  
 Ethern,  $PF_3$  sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphi-  
 nit-, Phosphonit- und Phosphitliganden aufweisen. Diese weiteren  
 Liganden können ebenfalls ein-, zwei- oder mehrzählig sein und an  
 das nullwertige Nickel koordinieren. Geeignete weitere phosphor-  
 25 haltige Liganden sind z. B. die zuvor als Stand der Technik be-  
 schriebenen Phosphin-, Phosphinit-, und Phosphitliganden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Liganden der  
 Formel I kann man z.B. eine Verbindung der Formel  $HO-X-OH$  mit  
 30  $Y^1$ -halogenid und  $Y^2$ -halogenid, bevorzugt  $Y^1$ -chlorid und  $Y^2$ -chlo-  
 rid, umsetzen. Sind  $Y^1$  und  $Y^2$  unterschiedlich, so kommt vorzugs-  
 weise eine Umsetzung in 2 Stufen, zunächst  $Y^1$  und dann  $Y^2$  oder um-  
 gekehrt, in Betracht. Sind  $Y^1$  und  $Y^2$  gleich, so kann die Umsetzung  
 von  $HO-X-OH$  mit  $Y^1$ -halogenid und  $Y^2$ -halogenid vorteilhaft gleich-  
 35 zeitig erfolgen.

Ein solches Verfahren wird in an sich prinzipieller Weise bei-  
 spielsweise in WO 99/64155 oder EP-A-518 241, insbesondere Bei-  
 spiel 10, beschrieben.

40

Die Verbindungen  $Y^1$ -halogenid und  $Y^2$ -halogenid können in an sich  
 bekannter Weise erhalten werden. Die Herstellung solcher Verbin-  
 dungen ist in an sich prinzipieller Weise beispielsweise in J.  
 Prakt. Chem. 334(1992)333-349 und der dort zitierten Literatur be-  
 45 schrieben.

Als Verbindungen HO-X-OH kommen vorteilhaft 1,2-Dihydroxybenzol (Resorcin), 1,3-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin) und 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon) in Betracht.

- 5 Vorteilhafterweise gelingt die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Liganden der Formel (I) ohne Verwendung von Magnesium- oder Lithium-organischen Verbindungen. Die einfache Reaktionssequenz erlaubt eine breite Variationsmöglichkeit der Liganden. Die Darstellung gelingt somit effizient und ökonomisch aus  
10 leicht zugängigen Edukten.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man mindestens einen Phosphonitliganden der Formel (I) mit Nickel, vorteilhaft in Gegenwart eines Promotors, wie eines chloridischen  
15 Promotors, insbesondere wasserfreiem Chlorwasserstoff, oder einer Nickelverbindung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder einem Nickelkomplex in einem inerten Lösungsmittel zur Reaktion bringen. Geeignete Nickelverbindungen sind dabei z.B. Verbindungen, in denen das Übergangsmetall eine Oxidationsstufe höher als 0  
20 einnimmt, und die bei der Umsetzung mit dem Phosphonitliganden der Formel I, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, in situ reduziert werden. Dazu zählen z.B. die Halogenide, bevorzugt die Chloride, und die Acetate von Nickel. Dabei kommt bevorzugt  $\text{NiCl}_2$  in Betracht. Geeignete Reduktionsmittel  
25 sind z.B. Metalle, bevorzugt Alkalimetalle, wie Na und K, Aluminium, Zink sowie Trialkylaluminiumverbindungen.

- Werden zur Herstellung der Phosphonit-Nickel(0)-Komplexe bereits Komplexverbindungen des Übergangsmetalls eingesetzt, so liegt in  
30 diesen das Übergangsmetall vorzugsweise bereits nullwertig vor. Bevorzugt werden zur Herstellung Komplexe mit Liganden eingesetzt, die den zuvor genannten, zusätzlichen Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe entsprechen. In diesem Falle erfolgt die Herstellung durch teilweisen oder vollständigen Ligandenaustausch  
35 mit den zuvor beschriebenen Phosphonitliganden der Formel (I).

Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Nickelkomplex Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

- 40 Geeignete inerte Lösungsmittel zur Herstellung der Nickel(0)-Komplexe sind beispielsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Ether, vorzugsweise Diethylether und Tetrahydrofuran, oder Halogenalkane, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan. Die Temperatur liegt dabei in einem Bereich von  $-70^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von  $0^\circ\text{C}$  bis  
45  $100^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt etwa bei Raumtemperatur.

## 11

Wird zur Herstellung der Phosphonit-Nickel(0)-Komplexe elementares Nickel eingesetzt, so liegt dieses vorzugsweise als Pulver vor. Die Umsetzung von Nickel und Phosphonitligand erfolgt vorzugsweise in einem Produkt der Hydrocyanierungsreaktion als Lösungsmittel, z.B. in einem Gemisch monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile oder bevorzugt in 3-Pentennitril. Gegebenenfalls kann auch der Ligand als Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Temperatur liegt in einem Bereich von etwa 0 bis 150°C, bevorzugt 60 bis 100°C.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nicht-konjugierter C=C- und C=N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart  
15 mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt.

Vorzugsweise wird zur Herstellung von monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere  
20 mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile, die  
25 z.B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butenitril enthalten und die als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zur Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

30 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z.B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C<sub>4</sub>-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile  
35 von im allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

40 Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

C<sub>4</sub>-Schnitte werden gegebenenfalls von Alkinen, wie z. B. Propin  
45 oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkenen, wie z. B. Vinylacetylen, im wesentlichen befreit. Ansonsten werden u.U. Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung

in Konjugation mit der  $C\equiv N$ -Bindung steht. Aus "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 479 ist bekannt, dass das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butenitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde festgestellt, daß die oben genannten, bei der Hydrocyanierung eines nicht vorbehandelten  $C_4$ -Schnittes erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken.

Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der  $C_4$ -Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten  $C_4$ -Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfin-

dungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

Das semikontinuierliche Verfahren umfasst:

10

a) Befüllen eines Reaktors mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,

15

b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,

20 c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 25 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

30

Schritt a):

Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt, Cyanwasserstoff einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel befüllt. Geeignete Lö-

35 sungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

Schritt b):

40 Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, 45 insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im we-

sentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden.

Schritt c):

- 5 Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor  
10 eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der  
15 Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators.

Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich.

- 20 Dabei werden im wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.

- 25 Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:

1. Herstellung von C<sub>5</sub>-Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.  
30
2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butenitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril  
35 bzw. 4-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und gegebenenfalls als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butenitril gebildet werden.
- 40 3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methyl-glutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff  
45

## 15

an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf.

Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphonitliganden auch für die Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und/oder die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3.

Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das bei der Monoaddition von Cyanwasserstoff an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch erhaltene Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 1,9:1, bevorzugt mindestens 2,1:1.

Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z.B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphitliganden eignen sich die Katalysatoren der Formel I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsraten und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muss.

Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die Katalysatoren der Formel I im allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von nichtaktivierten Olefinen, z.B. von Styrol und 3-Pentennitril, genannt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.



## Beispiele

Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50°C, dann nach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min auf 240°C, Gaschromatographie: Hewlett Packard HP 5890)

Zur Herstellung der in den Beispielen eingesetzten Liganden wurden in einem 200 ml Rundkolben unter Argon 8 mmol des betreffenden Alkohols und 4 mmol Phosphortrichlorid (bzw. 4 mmol des betreffenden Alkohols und 4 mmol Phenylphosphordichlorid) in 100 ml Toluol vorgelegt und mit einem Eis/Kochsalz-Bad gekühlt. Zu dem Gemisch wurde eine ebenfalls mit einem Eis/Kochsalz-Bad vorgekühlte Lösung von 10 mmol Triethylamin in 20 ml Toluol getropft. Danach wurde das Eis/Kochsalz-Bad entfernt, die Mischung auf Umgebungstemperatur gebracht und 1 Stunde nachgerührt.

Anschließend wurde die Mischung mit einem Eis/Kochsalz-Bad gekühlt und eine Lösung von 2 mmol des zur Verbrückung der beiden Phosphoratome eingesetzten Diols und 6 mmol Triethylamin in 20 ml Toluol zugetropft. Danach wurde das Eis/Kochsalz-Bad entfernt, die Mischung auf Umgebungstemperatur gebracht und 15 Stunden nachgerührt.

Die erhaltene Suspension wurde in einer Umkehrfritte filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel durch Reduzierung des Drucks unter Umgebungsdruck und anschließend durch Anlegen von Hochvakuum entfernt.

Nach diesem Verfahren wurden folgende Liganden hergestellt:

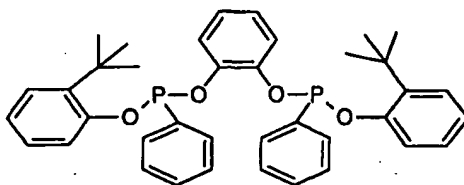
35

40

45

17

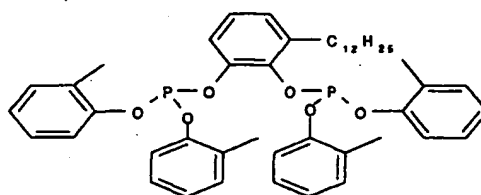
Ligand 1



5

10

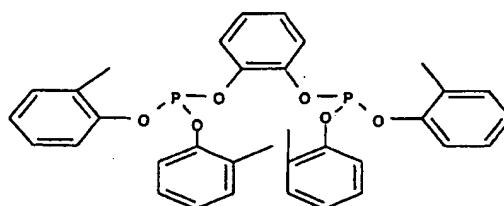
Ligand 2



15

20

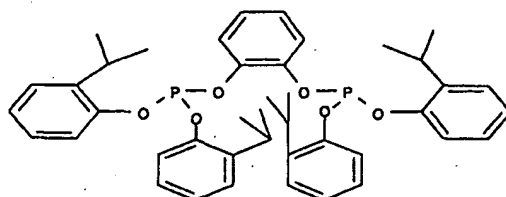
Ligand 3.



25

30

Ligand 4



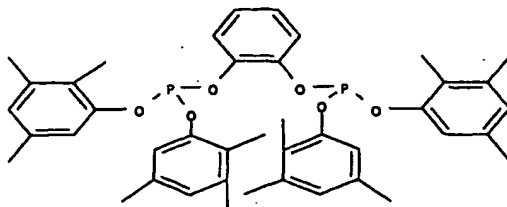
35

40

45

18  
Ligand 5

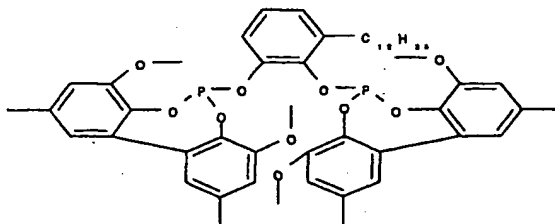
5



10

Ligand 6

15



## Beispiel 1

20

Isomerisierung von 2-Methyl-3-Butennitril zu 3-Pentennitril

In einem Microrührgefäß wurden unter Argon 0,275 g (1,00 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 3,00 mmol Ligand gemäß nachfolgender Tabelle und 20 ml Toluol vorgelegt und 1h gerührt. Man entfernt das Toluol, gibt 37,71 g (460 mmol) 2-Methyl-3-Butennitril zu, verschließt das Gefäß mit einem dicht schließenden Septum und erwärmt 90 min auf 115°C. Nach dem Erkalten wird der flüssige Reaktionsauszug analysiert.

30

Produktverhältnis in GC-Flächen-%

Verbindung	Ligand					
	1	2	3	4	5	6
Trans-3-Pentennitril	90,35	41,1	34,8	19,0	17,6	27,5
Cis-3-Pentennitril	0,88	1,2	0,8	0,4	0,4	0,9
Trans-2-Methyl-2-Butennitril	1,15	1,4	1,6	1,7	1,8	2,2
Cis-2-Methyl-2-Butennitril	0,19	0,9	0,6	0,7	1,0	1,7
Trans-2-Pentennitril	0,24	0,1	0,0	0,3	0,2	0,4
2-Methyl-3-Butennitril	5,59	53,8	60,1	75,6	76,2	64,9
Verhältnis 3-Pentennitril: 2-Methyl-3-butennitril	16,2:1	1:1,3	1:1,7	1:3,9	1:4,2	1:2,3

45

## Beispiel 2

## 19

## Hydrocyanierung von 3-Pentennitril

## Beispiel 2a

- 5 Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus 1,42 g (2,28 mmol) Ligand 1, 0,21 g (0,76 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und 20 ml Toluol 1h bei Umgebungstemperatur gerührt. Anschließend wurden 0,25 g (1,82 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel durch Reduzierung des
- 10 Drucks unter Umgebungsdruck entfernt, der Rückstand in 22,2 g (274 mmol) 3-Pentennitril aufgenommen, dem Gemisch 2,95 g (110 mmol) HCN zugesetzt und die Mischung 55 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt.
- 15 Die Ausbeute wurde gaschromatographisch ermittelt und betrug 27,4 %, bezogen auf HCN, bei einem molarem Verhältnis von Adipodinitril zu Methylglutaronitril von 2,9:1.

## Beispiel 2b

- 20 Unter Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus 0,75 g (1,28 mmol) Ligand 1, 0,11 g (0,4 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und 20 ml Toluol 1h bei Umgebungstemperatur gerührt. Anschließend wurden 0,055 g (0,4 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben und weitere 5 Minuten
- 25 gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel durch Reduzierung des Drucks unter Umgebungsdruck entfernt und der Rückstand in 13 g (160 mmol) 3-Pentennitril aufgenommen. Dann wurden in das Gemisch in einem Argon-Trägergasstrom 2,2 g (81 mmol) HCN innerhalb von 1 Stunde eingegast und die Mischung 1 Stunde bei einer Temperatur
- 30 von 70°C gerührt.

Die Ausbeute wurde gaschromatographisch ermittelt und betrug 63,6 %, bezogen auf HCN, bei einem molarem Verhältnis von Adipodinitril zu Methylglutaronitril von 3,1:1.

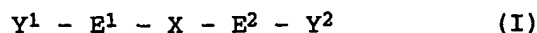
35

40

45

## Patentansprüche

1. Katalysator, enthaltend einen Nickel(0)komplex mit einem Li-  
 5 ganden der Formel (I)



worin

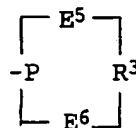
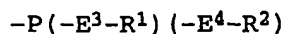
10

- X für Arylen oder Heteroarylen steht, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe einen, zwei, drei oder mehr Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder  $NZ^1Z^2$  tragen können, wobei  $Z^1$  und  $Z^2$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, wobei die Arylen- oder Heteroarylengruppe ein- oder zweifach mit Cycloalkyl, Aryl, Heterocycloalkyl und/oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder  $NZ^3Z^4$  tragen können, wobei  $Z^3$  und  $Z^4$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,
- 15
- 20
- 25

- $E^1$ ,  $E^2$  unabhängig voneinander für O oder  $NZ^5$  steht, wobei  $Z^5$  für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder  $SiZ^6Z^7Z^8$  steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder  $NZ^9Z^{10}$  tragen können, wobei  $Z^9$  und  $Z^{10}$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei  $Z^6$ ,  $Z^7$  und  $Z^8$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen
- 30
- 35

- $Y^1$ ,  $Y^2$  gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander für einen Rest der Formeln (II.1) oder (II.2) stehen
- 40

45



5

II.1

II.2

worin

10

15

20

25

30

35

$E^3$ ,  $E^4$ ,  $E^5$ ,  $E^6$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine chemische Bindung sein können oder unabhängig voneinander für O oder  $NZ^{11}$  steht, wobei  $Z^{11}$  für Alkyl, Aryl, Heteroaryl oder  $SiZ^{12}Z^{13}Z^{14}$  steht, wobei die Alkyl, Aryl oder Heteroarylgruppen einen, zwei oder drei der Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Acyl, Aryloxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl oder  $NZ^{15}Z^{16}$  tragen können, wobei  $Z^{15}$  und  $Z^{16}$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und wobei  $Z^{12}$ ,  $Z^{13}$  und  $Z^{14}$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

$R^1$ ,  $R^2$  gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine Cycloalkyl-, Aryl-, Heterocycloalkyl- oder Heteroarylgruppe ist, wobei die Gruppe je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können,

$R^3$  zusammen mit dem Teil des Systems  $-E^5-P-E^6-$ , an den es gebunden ist, für einen 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Gruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können,

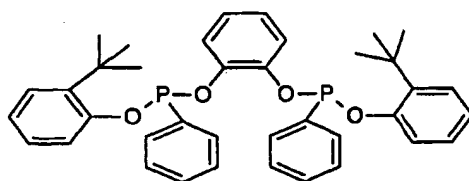
oder Salze oder Mischungen davon.

40 2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei X für o-, m- oder p-Phenylen steht.

3. Katalysator nach Anspruch 1, wobei X für o-, m- oder p-Phenylen steht, wobei die Phenylengruppe eine, zwei oder drei Alkylgruppen trägt.

45

4. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei  $Y^1$  und  $Y^2$  gleich sind.
5. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei  $E^1$  und  $E^2$  für O stehen.
6. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sein können und Aryl sind, wobei die Arylgruppe einen oder zwei Alkylsubstituenten tragen kann.
7. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei als Ligand der Formel (I) ein solcher der Formel (Ia)



(Ia)

eingesetzt wird.

8. Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung der Formel (I) mit
- a) Nickel oder
  - b) einer Nickelverbindung in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder
  - c) einem Nickel(0)komplex
- in einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel zur Reaktion bringt.
9. Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer  $C_5$ -Monitrile mit nichtkonjugierter  $C=C$ - und  $C\equiv N$ -Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrocyanierung in Gegenwart eines Katalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Gehalt an 1,3-Butadien von mindestens 10 Vol-%, bevorzugt mindestens 25 Vol-%, insbesondere mindestens 40 Vol-%, einsetzt.

## 23

11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 oder 10, wobei man als 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch einen C<sub>4</sub>-Schnitt aus der Erdölverarbeitung einsetzt.
- 5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei man ein Produktgemisch erhält, welches isomere Pentennitrile und Methylbutennitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-2-butennitril, 2-Methyl-3-butennitril umfaßt.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 1,9:1, bevorzugt mindestens 2,1:1 beträgt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, wobei der Katalysator  
15 zusätzlich zur Hydrocyanierung auch zur Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung des Kohlenwasserstoffgemisches und/oder der monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrile eingesetzt wird.
15. Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gemäß den Ansprüchen 9 bis 14 erhältlich-  
20 ches Gemisch von C<sub>5</sub>-Mononitrilen, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung und/oder Isomerisierung in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7 katalytisch hydrocyaniert.
- 25 16. Verwendung von Katalysatoren, umfassend einen Liganden der Formel (I) zur Hydrocyanierung und/oder Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen.
- 30 17. Verwendung von Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Hydrocyanierung und/oder Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen.

35

40

45